

【物件名】

特開昭61-128468号公報

【添付書類】

4



260

④ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

④ 公開特許公報(A) 昭61-128468

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号  
7239-5H

④ 公開 昭和61年(1986)6月16日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 固体電池

⑥ 特 願 昭59-249280

⑥ 出 願 昭59(1984)11月26日

⑥ 発 明 者 大 塚 秀 昭 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑥ 発 明 者 岡 田 武 司 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑥ 発 明 者 山 路 昭 彦 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑥ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区千代田1丁目1番6号

⑥ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

## 明細書

## 発明の名称

固体電池

## 特許請求の範囲

(1) リチウムイオンを供給するための負極活性物質と、一般式、  

$$Li_{1-x}Zr_xO_2 \cdot xH_2O \quad (0.09 \leq x \leq 0.4)$$
 で表される化合物の部類からなる固体電解質および正極活性物質より構成されることを特徴とするリチウム固体電池。

## 発明の詳細な説明

## 【発明の分野】

本発明はリチウム固体電池、さらに詳しくはリチウムを主体とする負極を有する固体電池に関するものである。

## 【発明の背景】

近年、IC、LSI 化が著しい電子機器への電力供給源として小型、薄型、軽量化、かつエネルギー密度の高い電池が要求されており、負極活性物質がリチウムであるリチウム固体電池が注目されている。固体電池においては、さらに放電後の心配がない、無毒性物質が優れている等の利点があるが、固体電解質の導電率が水溶液、非水溶液(有機)電解質等の液体電解質に比較して小さく、電池の内部抵抗が非常に大きいという欠点がある。この点を解決するためにはリチウムイオン導電性のよい固体電解質が必要であり、探索検討されたが、充分満足できる固体電解質は得られていない。

また固体電池は、従来正極活性物質粉末に導電剤を混ぜたものを正極とし、これに固体電解質粉末を重ねて加圧成形し、さらに1極を重ねて圧着することにより製造している。このため電池光沢要素が全て固体であることによる特徴が電池の小型、薄型、軽量化に充分生かされていない欠点があった。

## 特開昭61-128468 (2)

## 【発明の概要】

本発明は上述の点に鑑みなされたものであり、固体電解質部分の抵抗の低減化および固体電池の小型薄型化を図った固体電池を提供することを目的とするものである。

したがって本発明によるリチウム固体電池は、リチウムイオンを供給するための負極活性物質と、

一般式、

$\text{Li}_x \text{Zn}_{1-x} \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ )  
で表される化合物の薄膜からなる固体電解質および正極活性物質より構成されることを特徴とするものである。

本発明による固体電池によれば、電解質部分を正極材料の上に薄膜形成することにより、電池の内部抵抗を小さくすることができ、電池の厚さも著しく低減できる。さらに薄膜形成により電池が薄くされることにより、他の電子デバイスとの組合せも可能となり、その工業的価値が大きいという利点もある。

知られている。

上述の  $\text{Li}_x \text{Zn}_{1-x} \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ) なる組成式で表される範囲の化合物については高周波スパッタ法や電子ビーム蒸着法などで薄膜形成し、その後熱処理することによりリシコン構造の多結晶薄膜が得られる。蒸着温度を100℃以下に、また比較的弱電力でのスパッタや蒸着の場合熱処理を行わなければ、薄膜は非晶質になる。

上記固体電池が薄膜の導電性については、結晶質の薄膜の方が非晶質薄膜より高い導電率を示すが、本発明においては結晶質および非晶質のいずれもを使用できる。

また前述の一般式において、 $x$  は  $0.09 \leq x \leq 0.4$  の範囲にあるが、 $x$  が  $0.09$  より小さいと、熱処理を行った場合リシコン構造ではなく、リシコンが分解した組成の一つである  $\text{Li}_2\text{GeO}_4$  になって、導電性が著しく低下するという欠点があり、一方  $x$  が  $0.4$  より大きいと、熱処理を行ったとき、 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  相になってしまい、やはり導電

## 【発明の具体的な説明】

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明によるリチウム固体電池は、上述のようにリチウムイオンを供給するための負極活性物質と、

一般式、

$\text{Li}_x \text{Zn}_{1-x} \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ )  
で表される化合物の薄膜からなる固体電解質および正極活性物質より構成されることを特徴とするものであり、電池構成要素が全て固体である電池である。

このような本発明のリチウム固体電池に用いた電解質薄膜の組成は、一般式、

$\text{Li}_x \text{Zn}_{1-x} \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ )  
で示される。この  $\text{Li}_x \text{Zn}_{1-x} \text{GeO}_4$  は  $\text{Li}_2\text{GeO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  との固溶体であり、この中の一般式、 $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{2(1-x)}\text{GeO}_8$  は、特にリシコン (Lithium Super-Ionic Conductor) の類をとって LISICON と命名された) と呼ばれ、高い Li 導電性を有することが知られている。さらに、この構造は  $\gamma\text{-Li}_2\text{PO}_4$  構造と同じ構造であることが

性が低下するからである。

非晶質薄膜の場合にあっても、Li 濃度の高い方が導電性が高いが、やはりこの範囲を外れると導電率が低下する。

次に実施例によって本発明の固体電池を説明する。

## 実施例1

第1図に本発明の一実施例の断面図を示す。

正極材料として導電性、機械性がよく、Li 電池としての正極特性の良好な  $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})\text{V}_2\text{O}_6$  を用いた。まずホットプレス法により、この正極材料の塊状体を作製し、これを  $0.8\text{ mm}$  の厚さに切出し、これを両面研磨して  $0.5\text{ mm}$  厚の正極基板3とした。この正極基板3を用いてこの上に高周波スパッタ法により  $\text{Li}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$  なる組成の非晶質電解質薄膜2を  $3000\text{ Å}$  の厚さで付着させ、その上に負極1としてリチウム金属箔を重ねて電池を構成した。さらに正極側の集電極4として正極基板3の裏面に導電性ペースト (たとえば金ペー

スト)を露布あるいは金のスパッタ膜4を設け、また負極側の集電極5としてはNi膜をリチウム負極1上に積層した。積層面積は0.2 cm<sup>2</sup>とした。

#### 実施例2

実施例1と同様に(Co<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基板の上にLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>薄膜を高周波スパッタ法で形成した後、500℃で2時間熱処理を施すことにより電解質薄膜をシリコン層(r-Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>構造)の結晶質薄膜に変えた。その他は実施例1と同様に固体電池を作製した。

#### 実施例3

電解質薄膜形成方法として高周波スパッタ法の代わりに電子ビーム蒸着法を用いて、Li<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を(Co<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基板上に作製し、それ以外は実施例1と同様な方法で固体電池を作製した。

#### 実施例4

第3図に示す。放電電流は1 mA、電流密度で5 mA/cm<sup>2</sup>とした。第1図中、a,b,c,d,eはそれぞれ実施例1～5の固体電池の放電曲線を示し、fは比較のためLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を用いて作製した固体電池の特性を示したものである。

本発明による固体電池は内部抵抗がいずれも1～10Ωの範囲であり、固体電解質部分の抵抗が薄膜化により小さくなっていることがわかる。

本実施例の中では、実施例1のLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を用いたものが最も良好な特性を示した。Li<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>結晶質薄膜を用いた実施例2の場合、電解質薄膜の結晶化の際、基板である正極(Co<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が同時に熱処理されて、積層仕上げの基板面に正極活性物質の結晶粒の大きさが凹凸がでるため、電解質薄膜に欠陥ができやすく、そのため放電途中で短絡したものと判定される。これは電池作製における薄膜を厚くするなどの工夫や、より高温で作製する正極材料を用いることによって解決される。

#### 特開昭61-128468(8)

第2図に示すような全薄膜型電池を作製した。石英ガラス基板6上に正極側集電極4としてPt-Pdのスパッタ膜を形成し、その上にさらに正極3としてCo<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>薄膜を形成し、更にその上に高周波スパッタ法により電解質2としてLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>薄膜を形成した。このLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>薄膜2上に負極薄膜1としてリチウムを蒸着するとともに、Ni薄膜を負極側集電極5として形成し、電池を形成した。

膜厚は正極側集電極4、正極3、電解質薄膜2、負極1の順にそれぞれ0.1、10、0.3、3 nmとした。

#### 実施例5

固体電解質として高周波スパッタ法によりLi<sub>1.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>なる組成の非晶質薄膜を作製し、実施例1と同様に固体電池を作製した。

実施例1～実施例5で述べた方法により作製した固体電池の電池特性を調べた。その放電特性を

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明による固体電池は電解質部分を正極材料上に薄膜により形成することにより電池の内部抵抗を小さくすることができ、また電池の大きさも基板の厚みを加えても0.5 mm程度と非常に薄型になっており、小型軽量であるという利点がある。

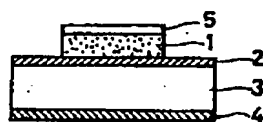
また薄膜形成によって電池が構成されることから、他の電子デバイスとの組み合わせも可能になり、その工業的価値は大きい。

#### 図面の簡単な説明

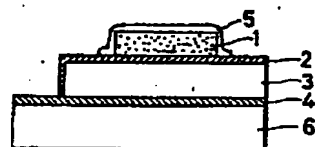
第1図は本発明による一実施例の固体電池の断面図、第2図は本発明による他の実施例の固体電池の断面図、第3図は実施例に記載した固体電池の放電特性を示す図である。

- 1・・・負極、 2・・・電解質薄膜、  
3・・・正極、 4・・・正極側集電極、  
5・・・負極側集電極、 6・・・基板。

第1図

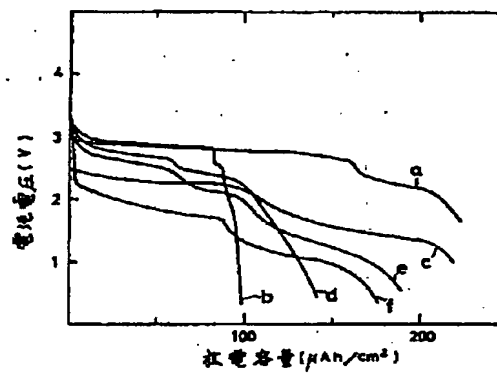


第2図



特開昭61-128468(4)

第3図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-128468  
 (43)Date of publication of application : 16.06.1986

(51)Int.Cl. H01M 6/18

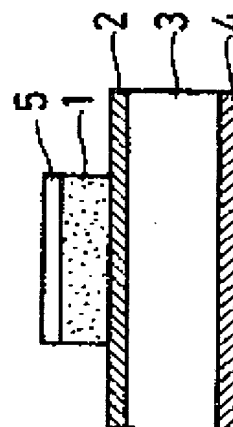
(21)Application number : 59-249280 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
 <NTT>  
 (22)Date of filing : 26.11.1984 (72)Inventor : OTSUKA HIDEAKI  
 OKADA TAKESHI  
 YAMAJI AKIHIKO

## (54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To decrease internal resistance and make compact by forming a battery with a negative active material which supplies lithium ions, a solid electrolyte made of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  and a positive active material.

CONSTITUTION: A thin film 2 of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  ( $0.09 \leq X \leq 0.4$ ) is formed on a positive substrate 3 prepared by sintering ( $\text{Cu}_0.3\text{Sc}_0.1$ ) $2\text{V}_2\text{O}_7$  by high-frequency sputtering as a solid electrolyte. A lithium metal foil serving as a negative electrode 1 is stacked on the thin film 2 and current collectors 4, 5 are arranged to form a lithium solid electrolyte battery. By forming the electrolyte 2 on the positive electrode 3 as a thin film, internal resistance of the battery is decreased. Since the thickness of the battery can be decreased, a compact, thin and light battery can be realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

TEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-128468

(43)Date of publication of application : 16.06.1986

(51)Int.Cl.

H01M 6/18

(21)Application number : 59-249280

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 26.11.1984

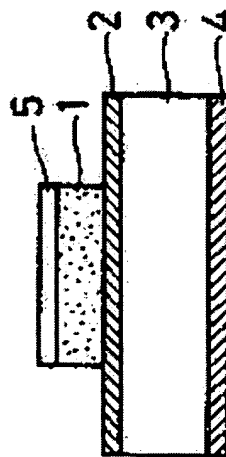
(72)Inventor : OTSUKA HIDEAKI  
OKADA TAKESHI  
YAMAJI AKIHIKO

## (54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To decrease internal resistance and make compact by forming a battery with a negative active material which supplies lithium ions, a solid electrolyte made of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  and a positive active material.

**CONSTITUTION:** A thin film 2 of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  ( $0.09 \leq X \leq 0.4$ ) is formed on a positive substrate 3 prepared by sintering  $(\text{Cu}_{0.3}\text{Sc}_{0.1})_2\text{V}_2\text{O}_7$  by high-frequency sputtering as a solid electrolyte. A lithium metal foil serving as a negative electrode 1 is stacked on the thin film 2 and current collectors 4, 5 are arranged to form a lithium solid electrolyte battery. By forming the electrolyte 2 on the positive electrode 3 as a thin film, internal resistance of the battery is decreased. Since the thickness of the battery can be decreased, a compact, thin and light battery can be realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY